

AB

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-248397

(43)Date of publication of application : 12.09.2000

(51)Int.Cl.

C25D 3/38

C25D 7/12

(21)Application number : 11-050871

(71)Applicant : ELECTROPLATING ENG OF JAPAN CO

(22)Date of filing : 26.02.1999

(72)Inventor : KURIHARA MIKA

## (54) COPPER SULFATE PLATING SOLUTION AND ELECTROLYTIC PLATING METHOD USING THE SAME

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a copper sulfate plating soln., capable of perfectly burying the insides of the gaps and moreover capable executing copper plating treatment high in uniformity to the surface to be plated of a wafer having gaps of the level of sub  $\mu\text{m}$ .

SOLUTION: This soln. contains 80 to 140 g/l copper sulfate as copper sulfate pentahydrate, 180 to 250 g/l sulfuric acid, 20 to 90 mg/l chlorine, 0.05 to 20 g/l polymer surfactant suppressing electrodeposition reaction, 1 to 20 mg/l sulfur saturated organic compd. promoting the electrodeposition rate and 0.1 to 20 mg/l organic dyestuff compd. controlling the levelling of copper plating.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

## [Claim(s)]

[Claim 1] Copper-sulfate plating liquid which is what contains 0.1 - 20 mg/l for the organic dye compound which controls 1 - 20 mg/l and leveling of copper plating for the sulfur system saturation organic compound which promotes an electrodeposition rate for the high molecular surface active agent which controls [ a sulfuric acid ] 20 - 90 mg/l and an electrocrystallization reaction for 180 - 250 g/l and chlorine with 80 - 140 g/l by making a copper sulfate into copper-sulfate 5 hydrate with 0.05 - 20 g/l.

[Claim 2] A giant-molecule surface active agent is copper-sulfate plating liquid according to claim 1 which is what uses any one sort of the copolymer of 1, 3-dioxolane polymer, a polypropylene glycol, polypropylene propanol, a polyethylene glycol, a polyethylene-glycol derivative, an oxyl alkylene polymer and ethylene oxide, and propylene oxide, or two sorts or more.

[Claim 3] A sulfur system saturation organic compound is copper-sulfate plating liquid according to claim 1 or 2 which is what uses any one sort of 4 and 4-dithio screw-butane-sulfonic-acid, 3, and 3-dithio screw-propyl pan-sulfonic-acid, 2, and 2-dithio screw-ethane sulfonic acid or those salts, or two sorts or more.

[Claim 4] An organic dye compound is a safranine, thioflavine, Dye300, Dye1556 and Dye3100, and Absorber. Dye Copper-sulfate plating liquid given in any 1 term of claims 1-3 which are the things using any one sort of ADI and Cy5, or two sorts or more.

[Claim 5] The electrolysis plating approach that a cathodic current consistency performs plating processing in the range of 0.05 - 3.00 A/dm<sup>2</sup> using the copper-sulfate plating liquid indicated to claims 1-4.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the copper-sulfate plating liquid for performing detailed wiring copper-plating processing on the wafer front face which has the gap of sub mum level especially about the plating technique in the front face of the wafer which is an electronic ingredient.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the ultra-fine processing technology of the wafer which is an electronic ingredient progresses by leaps and bounds, and development of the plating technique in this wafer processing is also performed briskly. There are some which process copper with electrolysis plating as plating processing of this wafer processing, and the copper-sulfate plating liquid of strong acid nature, alkaline cyanogen system plating liquid, or pyrophosphoric-acid system plating liquid is mainly used as a class of electrolysis plating liquid. The copper-sulfate plating liquid of strong acid nature is widely used from the point with easy plating liquid management, electrodeposition rate control, etc. among these electrolysis plating liquid as compared with the alkaline thing.

[0003] By making organic additives, such as a surfactant, contain and adjusting combination for these plating liquid presentation in addition to a copper sulfate and a sulfuric acid, fundamentally, the presentation of this copper-sulfate plating liquid controls the electrodeposition nature of plating, and realizes uniform plating.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the way, in wafer processing, a detailed circuit pattern may be formed in a wafer front face, and copper-plating processing may be performed by making the wafer front face into a galvanized field. And the detailed circuit pattern processed on this wafer front face has the minimum gap of for example, sub mum level.

[0005] However, even if it uses conventional copper-sulfate plating liquid to the galvanized front face which has such a minimum gap, the interior of a gap cannot be completely fill uped with copper plating, and only uneven plating processing in which an opening exists in a gap can be performed. In order to carry out plating processing of the wafer front face which has such a minimum gap at homogeneity, it is needed in controlling a copper plating electrodeposition condition by the part in which copper plating electrodeposition carries out smooth advance comparatively, and the part to which copper plating electrodeposition is hard to advance to homogeneity like the interior of the minimum gap, respectively, and performing plating processing of copper in them. Such copper-sulfate plating liquid is in the situation which is not still, as far as this invention persons get to know. Therefore, the plating technique of processing copper plating to homogeneity is strongly demanded by making into a galvanized field the wafer front face which has such a minimum gap, and the present condition is that it is anxious also for implementation with the copper-sulfate plating liquid currently widely used from the former.

[0006] Then, also to the galvanized front face of the wafer which has the gap of sub mum level, this invention uses as an offer plug the electrolysis plating approach using the copper-sulfate plating liquid and it which can perform homogeneous high copper-plating processing while being able to embed the inside of a gap by copper plating completely.

[0007]

[Means for Solving the Problem] In order to solve this technical problem, the copper-sulfate plating liquid of this invention shall contain 0.1 - 20 mg/l for the organic dye compound which controls 1 - 20 mg/l and leveling of copper plating for the sulfur system saturation organic compound which promotes an electrodeposition rate for the high molecular surface active agent which controls [ a sulfuric acid ] 20 - 90 mg/l and an electrocrystallization reaction for 180 - 250 g/l and chlorine with 80 - 140 g/l by making a copper sulfate into copper-sulfate 5 hydrate with 0.05 - 20 g/l.

[0008] Specified quantity content of the copper-sulfate plating liquid of this invention is carried out so that the plating electrodeposition corresponding to the configuration of a galvanized front face of having the minimum gap may advance, and an operation [ in / in the giant-molecule surface active agent which controls an electrocrystallization reaction, the sulfur system saturation organic compound which promotes an electrodeposition rate, and the organic dye compound for leveling control / each plating electrodeposition ] may work effectively.

[0009] First, the high molecular surface active agent which controls an electrocrystallization reaction sticks to the part (mainly parts other than the interior of the minimum gap) which is in the condition of having exposed to plating liquid among the galvanized front faces which have the minimum gap, and plays the role which controls the

electrocrystallization reaction of the part. Into the edge part by the side of the front face which forms the minimum gap especially, plating electrodeposition tends to advance that it is easy to produce concentration of a plating current. However, superfluous plating electrodeposition of such an edge part is controlled by adsorption of this giant-molecule surface active agent. On the other hand, in order that this high molecular surface active agent may seldom adsorb, the condition that an electrocrystallization reaction tends to advance will be secured in the interior of the minimum gap.

[0010] Next, the sulfur system organic compound which promotes an electrocrystallization rate plays the role which promotes the electrodeposition rate of the copper in a galvanized front face. Since this sulfur system organic compound is comparatively [ in molecular weight ] small compared with a previous high molecular surface active agent, it will advance also into the interior of the minimum gap smoothly, and will promote the copper-plating electrodeposition rate in the interior of a gap.

[0011] Furthermore, although effect is seldom carried out at the time of initiation of plating processing, i.e., the early stages of plating electrodeposition, after a certain amount of copper electrodeposition advances, the organic dye compound which controls leveling of copper plating is not concerned with the configuration of a galvanized front face, but plays the role which advances copper plating electrodeposition to homogeneity. Finally by this, finishing \*\*\*\*\* copper plating becomes the high thing of leveling.

[0012] With the copper-sulfate plating liquid of above-mentioned this invention, those to which the following copper-plating electrodeposition advances, and this invention persons are guessing on the galvanized front face of the wafer which has the minimum gap. According to the copper-sulfate plating liquid of this invention, inside the minimum gap where copper electrodeposition is hard to advance, a sulfur system organic compound advances into the minimum gap, and promotes the electrodeposition rate of the galvanized front face inside the minimum gap. The high molecular surface active agent which controls an electrocrystallization reaction preferentially sticks to the galvanized front face of a wafer which parts other than the interior of the minimum gap where copper-plating electrodeposition tends to advance, i.e., the edge part by the side of the front face which forms the minimum gap, and plating liquid always flow on the other hand, and touches, an electrocrystallization reaction is controlled, and copper plating electrodeposition is hard coming to go on on it. Consequently, electrodeposition of the copper at the time of the early stages of plating will advance preferentially inside the minimum gap as compared with the other part.

[0013] and if a certain amount of electrodeposition advances on a galvanized front face, by work of an organic dye compound, it will not be concerned with the configuration of a galvanized field, but homogeneity copper electrodeposition will advance, and the interior of the minimum gap will be completely embedded by copper plating - having — and the same plating as the other part — description can be realized.

[0014] In order to realize outstanding copper-plating processing of homogeneity which is described above, as for the copper-sulfate plating liquid of this invention, it is desirable that it is the next presentation range. First, as for a copper sulfate, it is desirable that it is the range of 80 - 140 g/l as copper-sulfate 5 hydrate. It is because it will become easy to generate copper precipitate if copper ion supply on the galvanized front face where a copper sulfate becomes less than 80 g/l runs short, throwing power worsens and 140 g/l is exceeded. As for a sulfuric acid, it is desirable that it is the range of 180 - 250 g/l. It is because current efficiency worsens that a sulfuric acid is less than 180 g/l, and it will be in a YAKE plating condition if 250 g/l is exceeded. The range of chlorine of 20 - 90 mg/l is desirable. It is because uniform electrodeposition becomes impossible when a hydrochloric acid becomes less than 20 mg/l, and it will become easy to generate the precipitate of a copper chloride if 90 mg/l is exceeded.

[0015] And as for the high molecular surface active agent which controls an electrocrystallization reaction, it is desirable that it is the range of 0.05 - 20 g/l. It is because an electrocrystallization reaction is controlled superfluously and it becomes impossible to realize electrodeposition of uniform copper, when it becomes impossible to control an electrocrystallization reaction as the concentration of a high molecular surface active agent is less than 0.05 g/l and 20 g/l is exceeded. Furthermore, as for such a high molecular surface active agent, it is desirable that molecular weight (weight average molecular weight Mw) uses the thing of 100-5000. The capacity which controls an electrocrystallization reaction as molecular weight is less than 100 thing becomes small, and it is not effective and is because adsorption becomes uneven for it to be a thing exceeding molecular weight 5000.

[0016] As such a giant-molecule surface active agent, it is desirable to use any one sort of the copolymer of 1, 3-dioxolane polymer, a polypropylene glycol, polypropylene propanol, a polyethylene glycol, a polyethylene-glycol derivative, an oxyl alkylene polymer and ethylene oxide, and propylene oxide or two sorts or more. Furthermore, as for the sulfur system saturation organic compound which promotes an electrodeposition rate, it is desirable that it is 1 - 20 mg/l. It is because it influences besides the interior of the minimum gap and it becomes impossible to realize electrodeposition of uniform copper, when it becomes impossible for this sulfur system saturation organic compound to promote the electrodeposition rate inside the minimum gap of a galvanized front face as it is less than 1 mg/l and it exceeds 20 mg/l. As this sulfur system saturation organic compound, it is desirable to use a dithio screw-alkane-sulfonic acid or its salt, and, specifically, any one sort of 4 and 4-dithio screw-butane-sulfonic-acid, 3, and 3-dithio screw-propane-sulfonic-acid, 2, and 2-dithio screw-ethane sulfonic acid or those salts or two sorts or more can be used. These are because it excels in the function which promotes a copper electrocrystallization rate very much.

[0017] And as for the organic dye compound which controls leveling of copper plating, it is still more desirable that it is the range of 0.1 - 20 mg/l. It is because a leveling function is not fully demonstrated as they are less than 0.1 mg/l, but a final plating appearance worsens, and the plating embedding nature inside a gap will worsen if it is exceeded in 20mg /.

[0018] As this organic dye compound, they are a safranin, thioflavine, Dye300, Dye1556 and Dye3100, and Absorber. Dye It is desirable to use any one sort of ADI and Cy5 or two sorts or more. A safranin and thioflavine are basic dye. Dye300 is a color which has the structure of Quinolinium and 2-methyl-4-[(3-methyl-2(3 hydrogen)-benzo oxazole ylidene) methyl]-1-[3-(trimethylammonio) propyl] - and G OUDO. Dye1556 — Quinolinium and 1-ethyl-2-[[3-(2-hide ROKISHI ethyl)-5-MEZOKISHI-2(3 hydrogen)-benzo oxazole ylidene] methyl]-6-MEZOKISHI - and lo — it is the color which has the structure of an udo. Dye3100 — benzo thia ZOMU, 2-[(1, 2-dimethyl-4(1 hydrogen)-pyridine ylidene) methyl]-3-methyl -, and lo — it is the color which has the structure of an udo. Absorber Dye ADI 3 dimethyl-5-SARUFO-1- 3 H-Indolium and 2-[— 1, 3-dihydro -3, and 7-[3-dimethyl-5-SARUFO-1-(2-SARUFO ethyl)-2 hydrogen-in dollar-2-ylidene]-4-methyl - 1, 3, and 5- hepta— triethyl]-3 — (2-SARUFO ethyl) -, an inner salt, or 2-[3-[1-[6-[ (2, 5-JIOKUSO-1-pyrrolidinyl) Oxy-]-6-OKUSO hexyl] -1, 3-dihydro -3, 3-dimethyl-5-SARUFO-2 hydrogen-in dollar-2-ylidene]-1-propenyl]-1-ethyl -3, 3-dimethyl-5-SARUFO -, an inner salt, It is the color which has \*\*\*\*\*. Cy5 is a color which has the structure of 3 H-Indolium, 2-[5-[1-[6-[(2, 5-JIOKUSO-1-pyrrolidinyl) oxy-]-6-OKUSO hexyl]-1, 3-dihydro -3, and 3-dimethyl-5-SARUFO-2 hydrogen-in dollar-2-ylidene]-1 and 3-pentadienyl]-1-ethyl -3, 3-dimethyl-5-SARUFO -, and an inner salt.

[0019] It is independent [ its / its ] especially about a safranin and thioflavine among these organic dye compounds, or it is much more desirable to use both sides collectively. This safranin and thioflavine are because it excels in the work which is easy to stick to the projected part of nm order, and helps surface leveling nature.

[0020] When performing electrolysis plating using the copper-sulfate plating liquid concerning this invention, a cathodic current consistency is 0.05 - 3.00 A/dm<sup>2</sup>. It is desirable to perform plating processing in the range. If it is the cathodic current consistency of this range, it will become possible to embed the interior of a gap of sub mum level by copper plating completely. It is because hydrogen will occur and current efficiency and plating electrodeposition nature will worsen, if it becomes easy to produce an opening (void) and 3.00 A/dm<sup>2</sup> is exceeded inside the gap embedded by copper plating in order for the electrodeposition rate in the interior of a gap and the other part to advance almost instantaneous that this cathodic current consistency is less than two 0.05 A/dm.

[0021] Furthermore, when performing electrolysis plating using the copper-sulfate plating liquid concerning this invention, it is adding suitably in consideration of the amount consumed about the macromolecule activator consumed by plating processing, a sulfur system saturation organic compound, and an organic dye compound, and it is desirable [ maintaining predetermined concentration ] to perform plating processing. It is because each additive of a macromolecule activator, a sulfur system saturation organic compound, and an organic dye compound becomes what can embed the interior of the minimum gap by copper plating, and does not produce the defect of an opening (void) etc. as the embedding condition in the condition of existing by the predetermined density range indicated to claim 1 with the copper-sulfate plating liquid of this invention. Therefore, if it is made to add suitably in consideration of the amount consumed so that it may become predetermined concentration within the limits even if each additive concentration in the copper-sulfate plating liquid of this invention is during plating processing, homogeneous high copper-plating processing can be made to maintain over a long period of time.

[0022]

[Embodiment of the Invention] The example which shows the operation gestalt of this invention in Tables 1-4 explains concretely. A plating liquid presentation and its evaluation result of each example are shown in Tables 1-4.

[0023]

[Table 1]

	A	B	C	D	saf.	th(o.	1 <sup>st</sup> -1位No
実施例1-1	0.92	0.06	0.4	8.4	0.4	4	10
実施例1-2	—	0.06	0.4	8.4	0.4	4	9
実施例1-3	0.92	—	0.4	8.4	0.4	4	10
実施例1-4	0.92	0.06	—	8.4	0.4	4	11
実施例1-5	0.92	0.06	0.4	8.4	—	4	10
実施例1-6	0.92	0.06	0.4	8.4	0.4	—	10
実施例1-7	4.60	0.06	0.4	8.4	0.4	4	なし
実施例1-8	0.92	0.30	0.4	8.4	0.4	4	10
実施例1-9	0.92	0.06	2.0	8.4	0.4	4	8
実施例1-10	0.92	0.06	0.4	8.4	2.0	4	8(9)
実施例1-11	0.92	0.06	0.4	8.4	0.4	20	6

[0024]

[Table 2]

	A	B	C	D	saf.	th(o.	1 <sup>st</sup> -1位No
実施例2-1	0.20	0.056	0.4	4.2	0.4	4	9
実施例2-2	—	0.056	0.4	4.2	0.4	4	11
実施例2-3	0.20	—	0.4	4.2	0.4	4	4
実施例2-4	0.20	0.056	—	4.2	0.4	4	10
実施例2-5	0.20	0.056	0.4	4.2	—	4	8
実施例2-6	1.00	0.056	0.4	4.2	0.4	4	10
実施例2-7	0.20	0.280	0.4	4.2	0.4	4	7
実施例2-8	0.20	0.056	2.0	4.2	0.4	4	8
実施例2-9	0.20	0.056	0.4	4.2	2.0	4	8
実施例2-10	0.20	0.056	0.4	4.2	0.4	20	7

[0025]

[Table 3]

	A	B	C	D	saf.	thio.	位置No
実施例3-1	—	1.0	—	4.2	0.4	4	11
実施例3-2	—	1.0	—	4.2	—	4	10
実施例3-3	—	1.0	—	4.2	0.4	—	9
実施例3-4	—	5.0	—	4.2	0.4	4	11
実施例3-5	—	1.0	—	4.2	2.0	4	9
実施例3-6	—	1.0	—	4.2	0.4	20	4
実施例3-7	—	20.0	—	4.2	0.4	4	10
実施例3-8	—	1.0	—	4.2	8.0	4	1
実施例3-9	—	1.0	—	4.2	0.4	80	5

[0026]

[Table 4]

	A	B	C	D	saf.	thio.	位置No
実施例4-1	1.0	—	—	4.2	0.4	4	11
実施例4-2	1.0	—	—	4.2	—	4	9 (10)
実施例4-3	1.0	—	—	4.2	0.4	—	11
実施例4-4	2.0	—	—	4.2	0.4	4	11
実施例4-5	1.0	—	—	4.2	0.8	4	9
実施例4-6	1.0	—	—	4.2	0.4	8	10
実施例4-7	5.0	—	—	4.2	0.4	4	11
実施例4-8	1.0	—	—	4.2	2.0	4	10
実施例4-9	1.0	—	—	4.2	0.4	20	8

[0027] The notation shown in each table is as being shown below.

A: PPG of weight average molecular weight 700 Triol type, triol type high-molecular-surface-active-agent concentration [g/l] B: high-molecular-surface-active-agent concentration C of PPG (polypropylene glycol) of weight average molecular weight 2500 of a (polypropylene glycol) [g/l] : PEG of weight average molecular weight 20000 Concentration [g/l] saf: safranin concentration thio of giant-molecule surface-active-agent concentration [g/l] D: 3 of (polyethylene glycol), and 3-dithio screw-propane through sulfonic-acid sodium [mg/l] : Thioflavine concentration [mg/l] piece location No: It is the location number of plating embedding nature evaluation piece, and a gap is completely filled with copper and the location number by which uniform copper plating was processed is shown. Although the figure shown in ( ) is level which is satisfactory practically, it shows the location number of the evaluation piece by which the copper-plating processing in the condition that it is inferior to homogeneity a little was made.

[0028] the basic presentation of the copper-sulfate plating liquid in each example of Tables 1-4 — all — Cu concentration — 28 g/l (copper-sulfate 5 hydrate adjusts) and sulfuric-acid concentration — 200 g/l and the level of chlorine — 70 mg/l — carrying out — this basic presentation liquid — each additive of front Naka — in addition, the copper-sulfate plating liquid of each example was created. As the concrete creation approach, the basic presentation bath was created, the additive solution containing the macromolecule activator of each concentration indicated to front Naka, a sulfur system saturation organic compound, and an organic dye compound was created, and it carried out by mixing these two solutions.

[0029] Plating processing conditions were 20 degrees C of solution temperature, supplied the plating current of cathodic current consistency 2 A/dm<sup>2</sup> using the insoluble anode of a Pt/Ti system, and performed it. Plating embedding nature evaluation piece was used for the galvanized object which performs plating processing. The physical vapor deposition of the copper seed to whom this plating embedding nature evaluation piece serves as thickness of about 0.1 micrometers (1000Å) on a silicon wafer was carried out beforehand, and as shown in the evaluation piece cross-section schematic diagram shown in drawing 1, 11 slots (location numbers 1-11) where gap width of face differed are formed in that galvanized front face. Each gap depth-of-flute D is 0.84 micrometers, and if a location number becomes large as shown in Table 5, each gap width of face is formed so that it may become small one by one.

[0030]

[Table 5]

位置番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
間隙幅 (μm)	1.65	0.39	0.31	0.27	0.23	0.22	0.20	0.18	0.16	0.15	0.14

[0031] Evaluation of plating liquid performs whether completely, with copper, even the gap slot of which location of this plating embedding nature evaluation piece buries, and is put by carrying out SEM observation of the evaluation piece cross section, and shows that number to the rightmost column of each table.

[0032] First, example 1-1-11 shown in Table 1 are explained. In Table 1, on the basis of the plating liquid presentation of an example 1-1, the thing when example 1-2-5 create plating liquid, removing respectively high molecular surface active agents A, B, C, and saf and thio is shown, and example 1-6-11 show the case where plating liquid is created as it became the amount of 5 times of criteria liquid concentration about each component mentioned above. With the plating liquid of example 1-1-6, being completely buried by copper plating to the gap slot of location No.9 (gap width of face of 0.16 micrometers) on the piece was checked. Moreover, about example 1-8-11, even when the worst, it has checked being buried to the gap slot of piece location No.6 (0.22 micrometers). Although it brought a result by which homogeneity electrodeposition of the copper plating is not carried out at all, since the evaluation piece itself had a defect when the example 1-7 was investigated later, it makes the result of

front Naka "nothing."

[0033] Next, example 2-1-11 shown in Table 2 are explained. On the basis of the plating liquid presentation of an example 2-1, the thing when example 2-2-5 create plating liquid, removing respectively high molecular surface active agents A, B, C, and saf is shown, and Table 2 also shows the case where plating liquid is created as example 2-6-10 became the amount of 5 times of criteria liquid concentration about each component and thio which are mentioned above. With an example 2-1 and the plating liquid of 2 and 4, being completely buried by copper plating to the gap slot of the location number 9 (gap width of face of 0.16 micrometers) of evaluation piece was checked. example 2- a result with 3 or 5 bad evaluations was brought because evaluation piece had a defect. And with the plating liquid of example 2-6-10, a result bad a little was brought except example 2-6. However, as shown within front Naka ( ), copper-plating processing of the level which is satisfactory practically was performed to the gap slot of the location number 7 (gap width of face of 0.20 micrometers) of evaluation piece.

[0034] When, as for the copper-sulfate plating liquid concerning this example, it turned out that the direction in case the high molecular surface active agent of a certain amount of concentration is contained shows the inclination for plating embedding nature to be good and the safranin (saf) and the organic dye compound of thioflavine (thio) were superfluously contained from the result shown in Table 1 and 2, it became clear that the inclination for plating embedding nature to worsen a little was shown.

[0035] Furthermore, example 3-1-9 shown in Table 3 are explained. The example of Table 3 shows what was performed by using only a high molecular surface active agent B, and creating plating liquid. It is based on the plating liquid presentation of an example 3-1 in Table 3. Example 3-2-3 The thing at the time of creating plating liquid, removing saf and thio respectively is shown. Example 3-4-6 The case where plating liquid is created as it became the amount of 5 times of criteria liquid concentration about each component of high molecular surface active agents B and saf and thio is shown. Further example 3-7-9 The case where plating liquid is created as it became the amount of 20 times of criteria liquid concentration about each component of high molecular surface active agents B and saf and thio is shown. With the plating liquid of example 3-1-4, being completely buried by copper plating to the gap slot of the location number 9 (gap width of face of 0.16 micrometers) of evaluation piece was checked. A result with bad evaluation of example 3-5-9 was brought because evaluation piece had a defect.

[0036] Finally, example 4-1-9 shown in Table 4 are explained. The example of Table 4 shows what was performed by using only a high molecular surface active agent A, and creating plating liquid. It is based on the plating liquid presentation of an example 4-1 in Table 4. Example 4-2-3 The thing at the time of creating plating liquid, removing saf and thio respectively is shown. Example 4-4-6 The case where plating liquid is created as it became the amount of 2 double of criteria liquid concentration about each component of high molecular surface active agents A and saf and thio is shown. Further example 4-7-9 The case where plating liquid is created as it became the amount of 5 times of criteria liquid concentration about each component of high molecular surface active agents A and saf and thio is shown. With the plating liquid of example 4-1-9, being completely buried by copper plating to the gap slot of the location number 8 (gap width of face of 0.18 micrometers) of evaluation piece was checked.

[0037] Copper plating is given to the wafer test piece which has the minimum gap with conventional copper-sulfate plating liquid, an example 1-1, and the plating liquid of 4-1, and the photograph which carried out SEM observation of the cross section is shown in drawing 2 - drawing 5 . A wafer test piece has two or more gap width of face of 0.14 micrometers, depths of 1.00 micrometers, and gap tooth-space 0.50micrometer minimum gaps on the front face, and what gave 0.10 micrometers of copper seed coats beforehand was used for it. Conventionally [ this ], copper-sulfate plating liquid is the thing of a presentation of a 76g [ /l. ] copper sulfate, a 98g [ /l. ] sulfuric acid, and chlorine 50 mg/l, and carries out optimum dose addition of the general thing used for processing of a printed circuit board etc. as an additive. Drawing 3 and drawing 5 show the cross-section photograph at the time of processing with copper-sulfate plating liquid conventionally [ this ]. And conventionally, by the plating processing with copper-sulfate plating liquid, the cathodic current consistency was performed as 1 A/dm<sup>2</sup> so that uniform electrodeposition might be attained. Drawing 2 is the plating liquid presentation of an example 1-1, and drawing 4 is the plating liquid presentation of an example 4-1, and shows the cross-section photograph at the time of carrying out plating processing, respectively. In the case where it processes with this example 1-1 and the copper-sulfate plating liquid of 4-1, current density was made into 2 A/dm<sup>2</sup>, and a twice as many speed as this performed plating processing conventionally as compared with the case of copper-sulfate plating liquid.

[0038] it is shown in the photograph of drawing 3 and drawing 5 — as — conventional copper-sulfate plating liquid — current density — even if it is going to make it small and was going to make homogeneity electrodeposit copper if possible, the interior of a gap is not completely filled with copper, and it has checked that the opening was generated. Moreover, the final plating front face of leveling was also bad, and was not good in plating appearance. on the other hand, if it is the copper-sulfate plating liquid concerning this invention as the photograph of drawing 2 and drawing 4 shows, the inside of the minimum gap will be completely embedded by copper plating — having — \*\*\*\* — homogeneous, very high plating — it was checked that it is description. It has checked that it was also possible to carry out an electrodeposition rate early and to perform it by this compared with the conventional thing if it is the copper-sulfate plating liquid in this example.

[0039]

[Effect of the Invention] As explained above, according to the copper-sulfate plating liquid of this invention, also to the galvanized front face which has the gap of sub mum level, while being able to embed the inside of a gap by copper plating completely, homogeneous high copper-plating processing is attained, and it also becomes possible to gather an electrodeposition rate and to carry out plating processing.

---

[Translation done.]



**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

**[Brief Description of the Drawings]**

**[Drawing 1]** The cross-section schematic diagram of the gap slot established in the evaluation piece for plating embedding.

**[Drawing 2]** The cross-section SEM photograph of the wafer test piece processed with the copper-sulfate plating liquid of an example 1-1.

**[Drawing 3]** The cross-section SEM photograph of the wafer test piece conventionally processed with copper-sulfate plating liquid.

**[Drawing 4]** The cross-section SEM photograph of the wafer test piece processed with the copper-sulfate plating liquid of an example 4-1.

**[Drawing 5]** The cross-section SEM photograph of the wafer test piece conventionally processed with copper-sulfate plating liquid.

**[Description of Notations]**

1-11 Evaluation piece location number

D Gap depth

---

**[Translation done.]**

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

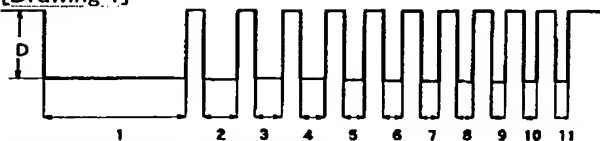
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

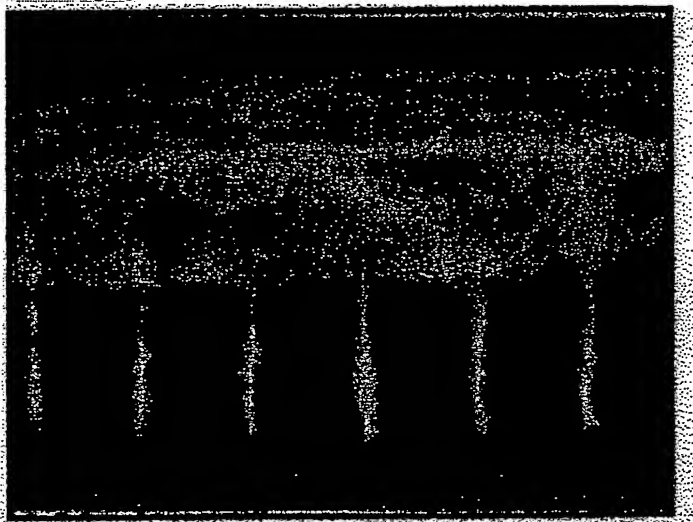
DRAWINGS

---

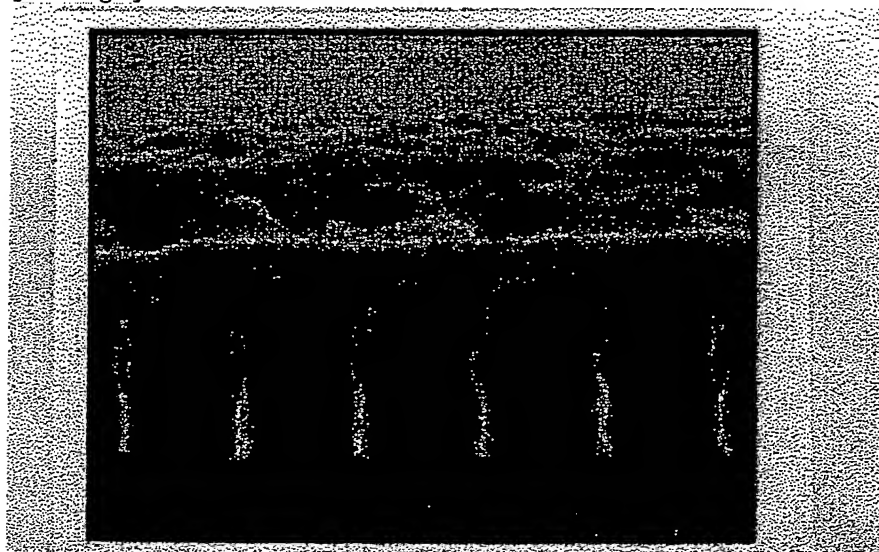
[Drawing 1]



[Drawing 2]

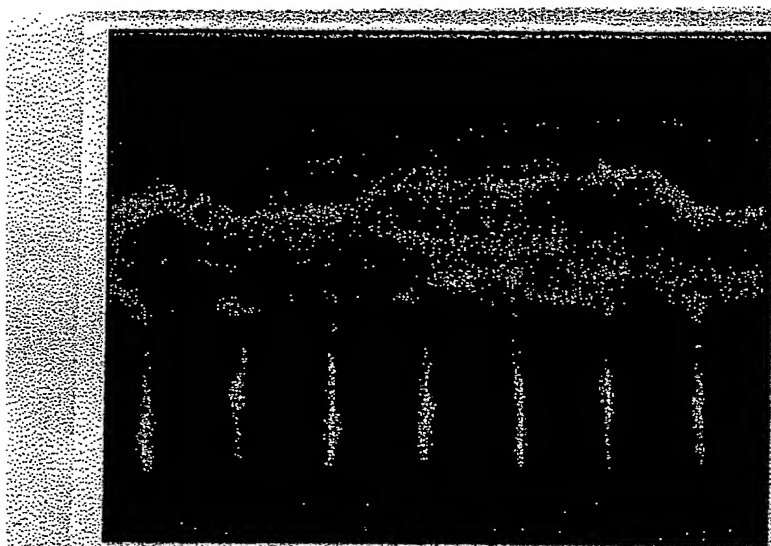


[Drawing 3]

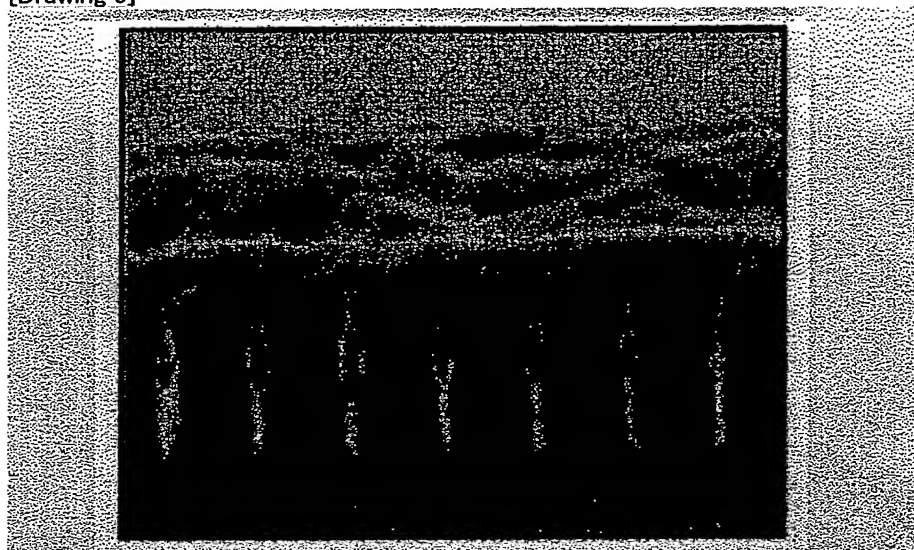


[Drawing 4]

BEST AVAILABLE COPY



[Drawing 5]



---

[Translation done.]

BEST AVAILABLE COPY

AB

## (書誌+要約+請求の範囲)

(19)【発行国】日本国特許庁(JP)  
 (12)【公報種別】公開特許公報(A)  
 (11)【公開番号】特開2000-248397(P2000-248397A)  
 (43)【公開日】平成12年9月12日(2000. 9. 12)  
 (54)【発明の名称】硫酸銅めっき液及びそれを用いた電解めっき方法  
 (51)【国際特許分類第7版】

C25D 3/38 101  
 7/12

## 【FI】

C25D 3/38 101  
 7/12

## 【審査請求】未請求

【請求項の数】5

【出願形態】OL

【全頁数】8

(21)【出願番号】特願平11-50871

(22)【出願日】平成11年2月26日(1999. 2. 26)

(71)【出願人】

【識別番号】000228165

【氏名又は名称】日本エレクトロプレイティング・エンジニアーズ株式会社

【住所又は居所】東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番6号

(72)【発明者】

【氏名】栗原 実果

【住所又は居所】神奈川県秦野市尾尻329-1ハイツゆう102

【テーマコード(参考)】

4K023

4K024

## 【Fターム(参考)】

4K023 AA19 BA06 CA01 CB08 CB29 CB32 CB33 DA06 DA07

4K024 AA09 BB12 CA01 CA02 CA06 GA16

## (57)【要約】

【課題】サブ $\mu\text{m}$ レベルの間隙を有するウェーハの被めっき表面に対して、間隙内を完全に銅めっきで埋め込むことができるとともに均一性の高い銅めっき処理ができる硫酸銅めっき液を提供することを目的とする。

【解決手段】硫酸銅を硫酸銅五水和物として80～140g/lと、硫酸を180～250g/lと、塩素を20～90mg/lと、電析反応を抑制する高分子界面活性剤を0.05～20g/lと、電着速度を促進する硫黄系飽和有機化合物を1～20mg/lと、銅めっきのレベリングを制御する有機染料化合物を0.1～20mg/lとを含有するものである硫酸銅めっき液とした。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】硫酸銅を硫酸銅五水和物として80～140g/lと、硫酸を180～250g/lと、塩素を20～90mg/lと、電析反応を抑制する高分子界面活性剤を0.05～20g/lと、電着速度を促進する硫黄系飽和有機化合物を1～20mg/lと、銅めっきのレベリングを制御する有機染料化合物を0.1～20mg/lとを含有するものである硫酸銅めっき液。

【請求項2】高分子界面活性剤は、1, 3-ジオキソラン重合体、ポリプロピレングリコール、ポリプロピレンプロパノール、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール誘導体、オキシアルキレンポリマー及び、酸化エチレンと酸化プロピレンとの共重合体のいずれか一種又は二種以上を用いるものである請求項1に記載の硫酸銅めっき液。

【請求項3】硫黄系飽和有機化合物は、4, 4-ジチオビス-ブタン-スルホン酸、3, 3-ジチオビス-プロピル-スルホン酸、2, 2-ジチオビス-エタン-スルホン酸、又はそれらの塩のいずれか一種又は二種以上を用いるものである請求項1又は2に記載の硫酸銅めっき液。

【請求項4】有機染料化合物は、サフラニン、チオフラビン、Dye300、Dye1556、Dye3100、Absorber Dye AD

BEST AVAILABLE COPY

I、Cy5のいずれか一種又は二種以上を用いるものである請求項1～3のいずれか1項に記載の硫酸銅めっき液。  
【請求項5】請求項1～4に記載する硫酸銅めっき液を用いて、カソード電流密度が $0.05 \sim 3.00 \text{ A/dm}^2$ の範囲でめっき処理を行う電解めっき方法。

## 詳細な説明

### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子材料であるウェーハの表面におけるめっき技術に関するもので、特に、サブ $\mu\text{m}$ レベルの間隙を有するウェーハ表面に微細配線銅めっき処理を行うための硫酸銅めっき液に関するものである。

#### 【0002】

【従来の技術】近年、電子材料であるウェーハの微細加工技術は飛躍的に発達し、このウェーハ加工におけるめっき技術の開発も盛んに行われている。このウェーハ加工のめっき処理としては電解めっきにより銅を処理するものがあり、電解めっき液の種類としては、主に、強酸性の硫酸銅めっき液や、アルカリ性のシアン系めっき液又はピロリン酸系めっき液が用いられている。これらの電解めっき液のうち強酸性の硫酸銅めっき液は、アルカリ性のものと比較してめっき液管理や電着速度制御などが容易な点から広く使用されている。

【0003】この硫酸銅めっき液の組成は、基本的には、硫酸銅、硫酸に加え、界面活性剤などの有機添加剤を含有させるものであり、これらめっき液組成分の配合を調整することによって、めっきの電着性を制御し均一なめっきを実現するものである。

#### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、ウェーハ加工においては、ウェーハ表面に微細配線パターンを形成し、そのウェーハ表面を被めっき面として銅めっき処理を行う場合がある。そして、このウェーハ表面に加工される微細配線パターンは、例えば、サブ $\mu\text{m}$ レベルの極小間隙を有するものである。

【0005】しかしながら、このような極小間隙を有する被めっき表面に対し、従来の硫酸銅めっき液を使用しても、間隙内部を銅めっきで完全に埋めることができない、間隙内に空隙が存在してしまうような不均一なめっき処理しか施せない。このような極小間隙を有するウェーハ表面を均一にめっき処理するためには、銅のめっき電着が比較的スムーズ進行する部分と、極小間隙内部のように銅のめっき電着が均一に進行しづらい部分とで、銅のめっき電着状態をそれぞれ制御して、銅のめっき処理を行うことが必要となる。このような硫酸銅めっき液は、本発明者らの知る限りにおいて、未だない状況である。そのため、このような極小間隙を有するウェーハ表面を被めっき面として、銅めっきを均一に処理するめっき技術が強く要望されており、従来から広く使用されている硫酸銅めっき液での実現も切望されているのが現状である。

【0006】そこで、本発明は、サブ $\mu\text{m}$ レベルの間隙を有するウェーハの被めっき表面に対しても、間隙内を完全に銅めっきで埋め込むことができるとともに均一性の高い銅めっき処理ができる硫酸銅めっき液及びそれをを用いた電解めっき方法を提供せんとするものである。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】かかる課題を解決するため、本発明の硫酸銅めっき液は、硫酸銅を硫酸銅五水和物として80～140g/lと、硫酸を180～250g/lと、塩素を20～90mg/lと、電析反応を抑制する高分子界面活性剤を0.05～20g/lと、電着速度を促進する硫黄系飽和有機化合物を1～20mg/lと、銅めっきのレベリングを制御する有機染料化合物を0.1～20mg/lとを含むものとした。

【0008】本発明の硫酸銅めっき液は、極小間隙を有する被めっき表面の形状に対応しためっき電着が進行するように、電析反応を抑制する高分子界面活性剤と、電着速度を促進する硫黄系飽和有機化合物と、レベリング制御用の有機染料化合物とが、それぞれのめっき電着における作用が効果的に働くよう所定量含有されたものである。

【0009】まず、電析反応を抑制する高分子界面活性剤は、極小間隙を有する被めっき表面のうち、めっき液に対して露出した状態となっている部分（主に、極小間隙内部以外の部分）に吸着して、その部分の電析反応を抑制する役割を果たす。特に、極小間隙を形成する表面側のエッジ部分にはめっき電流の集中が生じやすくめっき電着が進行しやすい。しかし、この高分子界面活性剤の吸着によって、そのようなエッジ部分の過剰なめっき電着は抑制される。一方、極小間隙内部には、この高分子界面活性剤があまり吸着しないため、電析反応は進行しやすい状態が確保されることになる。

【0010】次に、電析速度を促進する硫黄系有機化合物は、被めっき表面における銅の電着速度を促進する役割を果たすものである。この硫黄系有機化合物は、先の高分子界面活性剤に比べ分子量的にも比較的小さいものなので、極小間隙の内部にもスムーズに進入し、間隙内部における銅めっき電着速度を促進することになる。

【0011】さらに、銅めっきのレベリングを制御する有機染料化合物は、めっき処理の開始時、即ち、めっき電着初期時にはあまり影響はしないものの、ある程度の銅電着が進行した後は、被めっき表面の形状に関わらず、均一に銅のめっき電着を進行させる役割を果たす。これによって、最終的に仕上げられる銅めっきはレベリングの高いものとなる。

【0012】上記した本発明の硫酸銅めっき液により、極小間隙を有するウェーハの被めっき表面では、次のような、銅めっき電着が進行するものと、本発明者らは推測している。本発明の硫酸銅めっき液によると、銅の電着が進行しづらい極小間隙内部に、硫黄系有機化合物が極小間隙内に進入し、極小間隙内部の被めっき表面の電着速度を促進する。一方、銅めっき電着が進行しやすい極小間隙内部以外の部分、即ち、極小間隙を形成する表面側のエッジ部分やめっき液が常に流動して接触しているようなウェーハの被めっき表面には、優先的に電析反応を抑制する高分子界面活性剤が吸着し、電析反応が抑制され、銅のめっき電着は進行しづらくなる。この結果、めっき初期時における銅の電着は、極小間隙内部ではそれ以外の部分に比較して優先的に進行することになる。

【0013】そして、ある程度の電着が被めっき表面で進行すると、有機染料化合物の働きにより、被めっき面の形状に関わらず、均一的な銅電着が進行し、極小間隙内部は完全に銅めっきで埋め込まれ、そして、それ以外の部分と同じめっき性状が実現できることになる。

【0014】上記するような均一性の優れた銅めっき処理を実現するためには、本発明の硫酸銅めっき液は、次の組成範囲であることが好ましい。まず、硫酸銅は、硫酸銅五水和物として80～140g/lの範囲であることが好ましい。硫

酸銅が80g/l未満となる被めつき表面への銅イオン供給が不足し均一電着性が悪くなり、140g/lを越えると銅の沈殿物が発生しやすくなるからである。硫酸は、180~250g/lの範囲であることが好ましい。硫酸が180g/l未満であると電流効率が悪くなり、250g/lを越えるとヤケめつき状態となるからである。塩素は、20~90mg/lの範囲が好ましい。塩酸が20mg/l未満になると均一な電着ができなくなり、90mg/lを越えると塩化銅の沈殿物が発生しやすくなるからである。

【0015】そして、電析反応を抑制する高分子界面活性剤は0.05~20g/lの範囲であることが好ましい。高分子界面活性剤の濃度は、0.05g/l未満であると電析反応を抑制することができなくなり、20g/lを越えると電析反応を過剰に抑制してしまい、均一な銅の電着が実現できなくなるからである。さらに、このような高分子界面活性剤は、分子量(重量平均分子量Mw)が100~5000のものをを用いることが好ましい。分子量が100未満のものであると電析反応を抑制する能力が小さくなり効果的でなく、分子量5000を越えるものであると吸着が不均一となるからである。【0016】このような高分子界面活性剤としては、1,3-ジオキソラン重合体、ポリプロピレングリコール、ポリプロピレンプロパノール、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール誘導体、オキシアルキレンポリマー及び、酸化エチレンと酸化プロピレンとの共重合体のいずれか一種又は2種以上を用いることが好ましい。さらに、電着速度を促進する硫黄系飽和有機化合物は、1~20mg/lであることが好ましい。この硫黄系飽和有機化合物が、1mg/l未満であると被めつき表面の極小間隙内部での電着速度を促進することができなくなり、20mg/lを越えると極小間隙内部以外にも影響してしまい、均一な銅の電着が実現できなくなるからである。この硫黄系飽和有機化合物としては、ジチオビス-アルカン-スルホン酸又はその塩を用いることが好ましく、具体的には、4,4-ジチオビス-ブタン-スルホン酸、3,3-ジチオビス-プロパン-スルホン酸、2,2-ジチオビス-エタン-スルホン酸、又はそれらの塩のいずれか一種又は二種以上を用いることができる。これらは、銅の電析速度を促進する機能に非常に優れているからである。

【0017】そしてさらに、銅めっきのレベリングを制御する有機染料化合物は、0.1~20mg/lの範囲であることが好ましい。0.1mg/l未満であるとレベリング機能が十分に発揮されず最終的なめつき外観は悪くなり、20mg/lを越えると間隙内部のめつき埋め込み性が悪くなるからである。

【0018】この有機染料化合物としては、サフラニン、チオフラビン、Dye300、Dye1556、Dye3100、Absorber Dye ADI、Cy5のいずれか一種又は二種以上を用いることが好ましい。サフラニン及びチオフラビンは、塩基性染料である。Dye300は、Quinolinium, 2-メチル-4-[(3-メチル-2(3水素)-ベンゾオキサゾリイリデン)メチル]-1-[3-(トリメチルアンモニオ)プロピル]-, ジオウドの構造を有する染料である。Dye1556は、Quinolinium, 1-エチル-2-[[3-(2-ハイドロキシエチル)-5-メゾキシ-2(3水素)-ベンゾオキサゾリイリデン]メチル]-6-メゾキシ-, イオウドの構造を有する染料である。Dye3100は、ベンゾチアゾム, 2-[(1,2-ジメチル-4(1水素)-ピリジンイリデン)メチル]-3-メチル-, イオウドの構造を有する染料である。Absorber Dye ADIは、3H-Indolium, 2-[7-[1,3-ジハイドロ-3,3-ジメチル-5-サルフォ-1-(2-サルフォエチル)-2水素-インドル-2-イリデン]-4-メチル-1,3,5-ヘプタリエチル]-3,3ジメチル-5-サルフォ-1-(2-サルフォエチル)-, インナー塩、又は、2-[3-[1-[6-[(2,5-ジオクソ-1-ピロリジニル)オキシ]-6-オクソヘキシル]-1,3-ジハイドロ-3,3-ジメチル-5-サルフォ-2水素-インドル-2-イリデン]-1-プロペニル]-1-エチル-3,3-ジメチル-5-サルフォ-, インナー塩、の構造を有する染料である。Cy5は、3H-Indolium, 2-[5-[1-[6-[(2,5-ジオクソ-1-ピロリジニル)オキシ]-6-オクソヘキシル]-1,3-ジハイドロ-3,3-ジメチル-5-サルフォ-2水素-インドル-2-イリデン]-1,3-ペンタジエニル]-1-エチル-3,3-ジメチル-5-サルフォ-, インナー塩の構造を有する染料である。

【0019】これらの有機染料化合物のうち、特にサフラニン、チオフラビンをそれぞれ単独で、或いは双方を併せて使用することが、より一層好ましい。このサフラニン、チオフラビンは、nmオーダーの突部に吸着しやすく、表面のレベリング性を助ける働きに優れているためである。

【0020】本発明に係る硫酸銅めっき液を用いて電解めっきを行う場合は、カソード電流密度が0.05~3.00A/dm<sup>2</sup>の範囲でめっき処理を行うことが好ましい。この範囲のカソード電流密度であれば、サブμmレベルの間隙内部を完全に銅めっきで埋め込むことが可能となる。このカソード電流密度が0.05A/dm<sup>2</sup>未満であると、間隙内部とそれ以外の部分での電着速度がほぼ同時に進行するようになるため、銅めっきで埋め込まれる間隙内部に空隙(ボイド)を生じやすくなり、3.00A/dm<sup>2</sup>を越えると水素が発生し、電流効率及びめっき電着性が悪くなるからである。

【0021】さらに、本発明に係る硫酸銅めっき液を用いて電解めっきを行う場合は、めっき処理によって消費される高分子活性剤、硫黄系飽和有機化合物、有機染料化合物について、消費される量を考慮して適宜添加することで、所定濃度を維持しながらめっき処理を行うことが好ましい。本発明の硫酸銅めっき液では、高分子活性剤、硫黄系飽和有機化合物、有機染料化合物の各添加剤が請求項1に記載する所定濃度範囲で存在している状態において、極小間隙の内部を銅めっきで埋め込むことができ、その埋め込み状態としても空隙(ボイド)などの欠陥を生じないものとなるからである。そのため、本発明の硫酸銅めっき液中の各添加剤濃度が、めっき処理中にであっても所定濃度範囲内となるように、消費される量を考慮して適宜添加するようにすれば、均一性の高い銅めっき処理を長期持続させることができるものとなる。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明の実施形態を表1~4に示す実施例により具体的に説明する。表1~4には、各実施例のめっき液組成とその評価結果を示している。

【0023】

【表1】

	A	B	C	D	saf.	thio.	ピース位置No
実施例1-1	0.92	0.06	0.4	8.4	0.4	4	10
実施例1-2	—	0.06	0.4	8.4	0.4	4	9
実施例1-3	0.92	—	0.4	8.4	0.4	4	10
実施例1-4	0.92	0.06	—	8.4	0.4	4	11
実施例1-5	0.92	0.06	0.4	8.4	—	4	10
実施例1-6	0.92	0.06	0.4	8.4	0.4	—	10
実施例1-7	4.60	0.06	0.4	8.4	0.4	4	なし
実施例1-8	0.92	0.30	0.4	8.4	0.4	4	10
実施例1-9	0.92	0.06	2.0	8.4	0.4	4	8
実施例1-10	0.92	0.06	0.4	8.4	2.0	4	8(9)
実施例1-11	0.92	0.06	0.4	8.4	0.4	20	6

【0024】

【表2】

	A	B	C	D	saf.	thio.	ピース位置No
実施例2-1	0.20	0.056	0.4	4.2	0.4	4	9
実施例2-2	—	0.056	0.4	4.2	0.4	4	11
実施例2-3	0.20	—	0.4	4.2	0.4	4	4
実施例2-4	0.20	0.056	—	4.2	0.4	4	10
実施例2-5	0.20	0.056	0.4	4.2	—	4	8
実施例2-6	1.00	0.056	0.4	4.2	0.4	4	10
実施例2-7	0.20	0.280	0.4	4.2	0.4	4	7
実施例2-8	0.20	0.056	2.0	4.2	0.4	4	8
実施例2-9	0.20	0.056	0.4	4.2	2.0	4	8
実施例2-10	0.20	0.056	0.4	4.2	0.4	20	7

【0025】

【表3】

	A	B	C	D	saf.	thio.	ピース位置No
実施例3-1	—	1.0	—	4.2	0.4	4	11
実施例3-2	—	1.0	—	4.2	—	4	10
実施例3-3	—	1.0	—	4.2	0.4	—	9
実施例3-4	—	5.0	—	4.2	0.4	4	11
実施例3-5	—	1.0	—	4.2	2.0	4	9
実施例3-6	—	1.0	—	4.2	0.4	20	4
実施例3-7	—	20.0	—	4.2	0.4	4	10
実施例3-8	—	1.0	—	4.2	8.0	4	1
実施例3-9	—	1.0	—	4.2	0.4	80	5

【0026】

【表4】

	A	B	C	D	saf.	thio.	ピース位置No
実施例4-1	1.0	—	—	4.2	0.4	4	11
実施例4-2	1.0	—	—	4.2	—	4	9(10)
実施例4-3	1.0	—	—	4.2	0.4	—	11
実施例4-4	2.0	—	—	4.2	0.4	4	11
実施例4-5	1.0	—	—	4.2	0.8	4	9
実施例4-6	1.0	—	—	4.2	0.4	8	10
実施例4-7	5.0	—	—	4.2	0.4	4	11
実施例4-8	1.0	—	—	4.2	2.0	4	10
実施例4-9	1.0	—	—	4.2	0.4	20	8

【0027】各表中に示す記号は、以下に示すとおりである。

A: 重量平均分子量700のPPG(ポリプロピレングリコール)のトリオールタイプの高分子界面活性剤濃度[g/l] B: 重量平均分子量2500のPPG(ポリプロピレングリコール)のトリオールタイプの高分子界面活性剤濃度[g/l] C: 重量平均分子量20000のPEG(ポリエチレングリコール)の高分子界面活性剤濃度[g/l] D: 3, 3-ジチオビス-プロパンスルホン酸ナトリウムの濃度[g/l] saf: サフラニン濃度[mg/l] thio: チオフラビン濃度[mg/l] ピース位置No: めっき埋め込み性評価ピースの位置番号であって、完全に間隙が銅で埋められ、均一な銅めっきが処理された位置番号を示す。( )内に示す数字は、実用上問題ないレベルであるが若干均一性に劣る状態の銅めっき処理がなされた評価ピースの位置番号を示す。

【0028】表1～4の各実施例における硫酸銅めっき液の基本組成は、すべて、Cu濃度が28g/l(硫酸銅五水和物により調整)、硫酸濃度が200g/l、塩素濃度が70mg/lとしたものであり、この基本組成液に表中の各添加剤を加えて、それぞれの実施例の硫酸銅めっき液を作成した。具体的な作成方法としては、基本組成液を作成し、表中に記載する各濃度の高分子活性剤、硫黄系飽和有機化合物、有機染料化合物を含有する添加剤溶液を作成し、この二つの溶液を混合することによって行った。

【0029】めっき処理条件は、液温20℃で、Pt/Ti系の不溶性アノードを用いカソード電流密度2A/dm<sup>2</sup>のめっき電流を供給して行った。めっき処理を行う被めっき対象物は、めっき埋め込み性評価ピースを用いた。このめっき埋め込み性評価ピースとは、シリコンウェーハ上に約0.1μm(1000Å)の厚さとなるような銅シードが予め物理蒸着されたもので、その被めっき表面には、図1に示してある評価ピース断面概略図のように、間隙幅が異なった11個(位置番号1～11)の溝が形成されたものである。各間隙溝の深さDは0.84μmで、各間隙幅は表5に示すように位置番号が大きくなると順次小さくなるように形成されている。



【0030】

【表5】

位置番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
間隙幅 ( $\mu\text{m}$ )	1.65	0.39	0.31	0.27	0.23	0.22	0.20	0.18	0.16	0.15	0.14

【0031】めっき液の評価は、このめっき埋め込み性評価ピースのどの位置の間隙溝までが完全に銅で埋め込められているかを、評価ピース断面をSEM観察することによって行い、その番号を各表の最右欄に示している。

【0032】まず、表1に示す実施例1-1～11について説明する。表1では実施例1-1のめっき液組成を基準とし、実施例1-2～5までは、高分子界面活性剤A、B、C、saf、thioをそれぞれ除いてめっき液を作成した場合のものを示しており、実施例1-6～11は、上述する各成分を基準液濃度の5倍量となるようにしてめっき液を作成した場合を示している。実施例1-1～6のめっき液では、ピースの位置No. 9(間隙幅0.16 $\mu\text{m}$ )の間隙溝まで完全に銅めっきによって埋められていることが確認された。また、実施例1-8～11については、最も悪い場合でも、ピース位置No. 6(0.22 $\mu\text{m}$ )の間隙溝まで埋められていることが確認できた。実施例1-7は、銅めっきが全く均一電着されない結果となったが、後で調べたところ評価ピース自体に欠陥があったため、表中の結果は「なし」としている。

【0033】次に、表2に示す実施例2-1～11について説明する。表2でも実施例2-1のめっき液組成を基準とし、実施例2-2～5までは、高分子界面活性剤A、B、C、safをそれぞれ除いてめっき液を作成した場合のものを示しており、実施例2-6～10は、上述する各成分とthioを基準液濃度の5倍量となるようにしてめっき液を作成した場合を示している。実施例2-1、2、4のめっき液では、評価ピースの位置番号9(間隙幅0.16 $\mu\text{m}$ )の間隙溝まで完全に銅めっきによって埋められていることが確認された。実施例2-3、5の評価が悪い結果となったのは、評価ピースに欠陥があったためである。そして、実施例2-6～10のめっき液では、実施例2-6以外は若干悪い結果となった。しかしながら、表中()内で示すように実用上問題ないレベルの銅めっき処理が評価ピースの位置番号7(間隙幅0.20 $\mu\text{m}$ )の間隙溝まで施されていた。

【0034】表1及び表2に示した結果より、本実施例に係る硫酸銅めっき液は、ある程度の濃度の高分子界面活性剤が含まれている場合の方が、めっき埋め込み性が良好である傾向を示すことが判り、サフラン(saf)、チオフラビン(thio)の有機染料化合物が過剰に含まれるとめっき埋め込み性が若干悪くなる傾向を示すことが判明した。

【0035】さらに、表3に示す実施例3-1～9について説明する。表3の実施例は高分子界面活性剤Bのみ使用してめっき液を作成して行ったものを示している。表3では実施例3-1のめっき液組成を基準とし、実施例3-2～3までは、saf、thioをそれぞれ除いてめっき液を作成した場合のものを示しており、実施例3-4～6は、高分子界面活性剤B、saf、thioの各成分を基準液濃度の5倍量となるようにしてめっき液を作成した場合を示しており、さらに、実施例3-7～9は、高分子界面活性剤B、saf、thioの各成分を基準液濃度の20倍量となるようにしてめっき液を作成した場合を示している。実施例3-1～4のめっき液では、評価ピースの位置番号9(間隙幅0.16 $\mu\text{m}$ )の間隙溝まで完全に銅めっきによって埋められていることが確認された。実施例3-5～9の評価が悪い結果となったのは、評価ピースに欠陥があったためである。

【0036】最後に、表4に示す実施例4-1～9について説明する。表4の実施例は高分子界面活性剤Aのみ使用してめっき液を作成して行ったものを示している。表4では実施例4-1のめっき液組成を基準とし、実施例4-2～3までは、saf、thioをそれぞれ除いてめっき液を作成した場合のものを示しており、実施例4-4～6は、高分子界面活性剤A、saf、thioの各成分を基準液濃度の2倍量となるようにしてめっき液を作成した場合を示しており、さらに、実施例4-7～9は、高分子界面活性剤A、saf、thioの各成分を基準液濃度の5倍量となるようにしてめっき液を作成した場合を示している。実施例4-1～9のめっき液では、評価ピースの位置番号8(間隙幅0.18 $\mu\text{m}$ )の間隙溝まで完全に銅めっきによって埋められていることが確認された。

【0037】図2～図5には、従来の硫酸銅めっき液と実施例1-1及び4-1のめっき液とで、極小間隙を有するウェーハ試験片に銅めっきを施し、その断面をSEM観察した写真を示している。ウェーハ試験片は、その表面に間隙幅0.14 $\mu\text{m}$ 、深さ1.00 $\mu\text{m}$ 、間隙スペース0.50 $\mu\text{m}$ の極小間隙を複数有するもので、銅のシード皮膜を予め0.10 $\mu\text{m}$ 施したものを使用した。この従来硫酸銅めっき液は、硫酸銅76g/l、硫酸98g/l、塩素50mg/lの組成のもので、添加剤としては、プリント基板等の処理に用いられる一般的なものを適量添加したものである。図3及び図5は、この従来硫酸銅めっき液で処理した場合の断面写真を示している。そして、従来硫酸銅めっき液によるめっき処理では、均一な電着が可能となるようにカソード電流密度を1A/dm<sup>2</sup>として行った。図2は実施例1-1のめっき液組成で、図4は実施例4-1のめっき液組成で、それぞれめっき処理をした場合の断面写真を示している。この実施例1-1及び4-1の硫酸銅めっき液で処理する場合では、電流密度を2A/dm<sup>2</sup>とし、従来硫酸銅めっき液の場合に比較して、2倍の速さでめっき処理を行った。

【0038】図3及び図5の写真に示すように、従来の硫酸銅めっき液では、電流密度小さくしてなるべく均一に銅を電着させようとしても、間隙内部を完全に銅で埋められていなく、空隙が生じていることが確認できた。また、最終的なめっき表面もレベリングは悪く、めっき外観的にも良好なものではなかった。一方、図2及び図4の写真が示すように、本発明に係る硫酸銅めっき液であれば、完全に極小間隙内を銅めっきで埋め込まれており、均一性の非常に高いめっき性状であることが確認された。これによって、本実施例での硫酸銅めっき液であれば、従来のものに比べて、電着速度を早くして行うことも可能であることが確認できた。

【0039】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の硫酸銅めっき液によると、サブ $\mu\text{m}$ レベルの間隙を有する被めっき表面に対しても、間隙内を完全に銅めっきで埋め込むことができるとともに均一性の高い銅めっき処理が可能となり、電着速度を上げてめっき処理することも可能となる。

## 図の説明

## 【図面の簡単な説明】

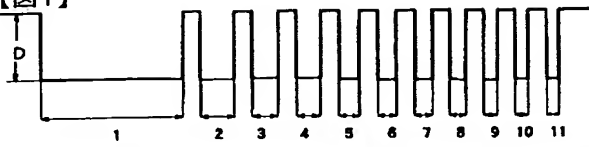
- 【図1】めっき埋め込み用評価ピースに設けられた間隙溝の断面概略図。  
【図2】実施例1-1の硫酸銅めっき液で処理したウェーハ試験片の断面SEM写真。  
【図3】従来硫酸銅めっき液で処理したウェーハ試験片の断面SEM写真。  
【図4】実施例4-1の硫酸銅めっき液で処理したウェーハ試験片の断面SEM写真。  
【図5】従来硫酸銅めっき液で処理したウェーハ試験片の断面SEM写真。

## 【符号の説明】

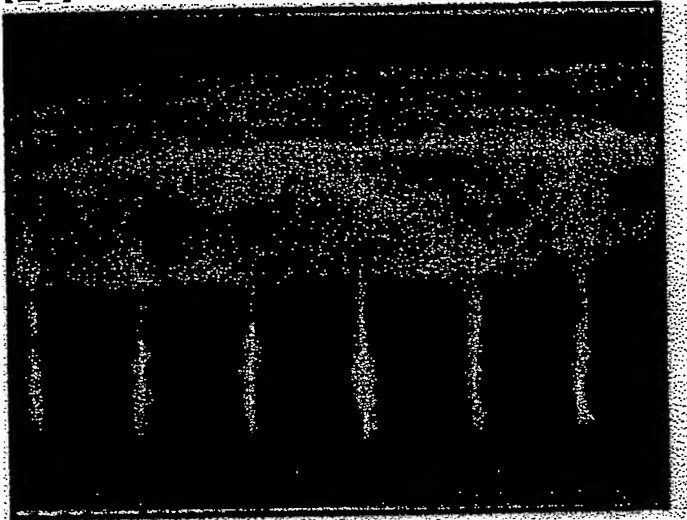
- 1～11 評価ピース位置番号  
D 間隙深さ

図面

【図1】



【図2】

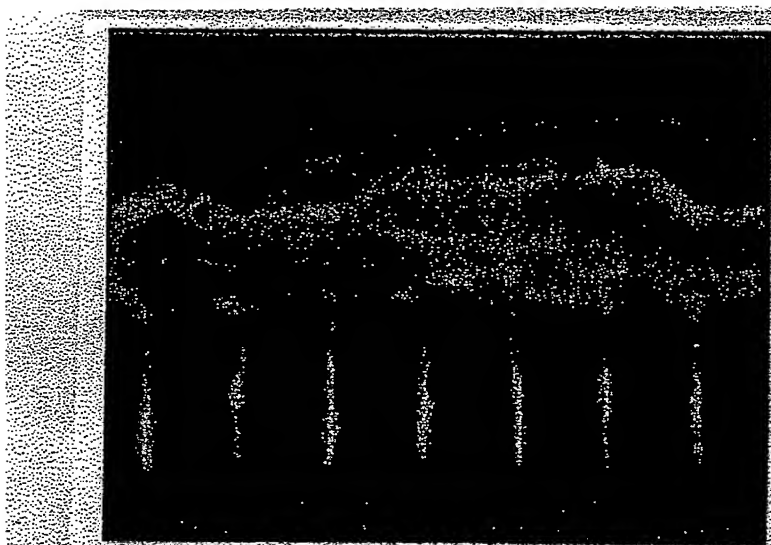


BEST AVAILABLE COPY

【図3】



【図4】



BEST AVAILABLE COPY

【図5】

